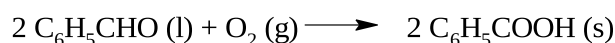
## Marzipan

### Aufgaben

Marzipan ist eine Süßigkeit aus gemahlenen Mandeln, Zucker und teilweise hinzugefügten Aromastoffen. Ein preisgünstiger Ersatz ist das marzipanähnliche Persipan, das aus Pfirsich- und Aprikosenkernen hergestellt wird und sich häufig in Gebäck findet.

1 Das Aroma von Marzipan ergibt sich hauptsächlich aus Aromen der verwendeten Mandeln. Ein wichtiger Bestandteil des Aromas ist Benzaldehyd $C_6H_5CHO$.

1.1 Marzipan sollte möglichst luftdicht verpackt aufbewahrt werden, da es sonst sein Aroma verliert. Dies hängt mit der Umsetzung des Benzaldehyds mit Luftsauerstoff zu Benzoesäure zusammen:



$$2\ C_6H_5CHO\ (l) + O_2\ (g) \longrightarrow 2\ C_6H_5COOH\ (s)$$

1.1.1 Berechnen Sie die molare freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G_m^0$ anhand der Daten in Material 1. Zeigen Sie daran, dass der Benzaldehyd-Abbau bei Raumtemperatur thermodynamisch freiwillig abläuft, und geben Sie den Fachbegriff für diese Art der Reaktion an.

**(5 BE)**

1.1.2 Berechnen Sie die Temperatur *T*, ab der Marzipan nicht mehr luftdicht verpackt werden muss.

Hinweis: Sollten Sie bei 1.1.1 zu keinem Ergebnis gekommen sein, nehmen Sie folgende Werte an: $\Delta_R H_m^0 = -590\,\text{kJ/mol}$, $\Delta_R S_m^0 = -310\,\text{J/mol·K}$.

**(3 BE)**

1.1.3 Diskutieren Sie die Freiwilligkeit des Benzaldehyd-Abbaus in Abhängigkeit von Entropieänderungen bei verschiedenen Temperaturen sowie anhand der Freien Reaktionsenthalpie.

**(5 BE)**

1.2 Zur Überwachung der Qualität des Marzipans, auch im Hinblick auf das Aroma, wird die Infrarot-Spektroskopie (IR) eingesetzt. Ordnen Sie die beiden vorliegenden IR-Spektren den Stoffen Benzaldehyd und Benzoesäure anhand charakteristischer IR-Schwingungen zu (Material 2).

**(5 BE)**

1.3 Der Aromastoff Benzaldehyd wird auch synthetisch gewonnen (Material 3).

1.3.1 Entwickeln Sie den Reaktionsmechanismus für Stufe (1) und begründen Sie den Einsatz der Lichtquelle.

**(6 BE)**

1.3.2 Die Hydrolyse von Dichlormethylbenzen in Stufe (2) führt zunächst zu Chlorphenylmethanol. Es handelt sich um eine nukleophile Substitution ($S_N$).
Erläutern Sie den Unterschied in den Abläufen von $S_N$-Reaktionen erster und zweiter Ordnung und begründen Sie mithilfe von mesomeren Grenzstrukturen, dass die vorliegende Reaktion nach erster Ordnung abläuft.

**(5 BE)**

2 Marzipan wird aus Bittermandeln hergestellt, die Amygdalin (Molare Masse $M$(AM) = 457,4 g/mol) enthalten (Material 4). Bei der Verdauung wird aus den AM-Molekülen Blausäure HCN freigesetzt, die für den Menschen tödlich sein kann. Beim Menschen können bei oraler Zufuhr schon 2,00 mg HCN pro Kilogramm Körpergewicht tödlich wirken.
Aufgrund der gesundheitlichen Gefahr wird das Amygdalin bei der Marzipanherstellung zum größten Teil entfernt. Der Gesetzgeber erlaubt allerdings einen Restgehalt von 846 mg AM/kg Marzipan. Im Allgemeinen liegen die Restgehalte jedoch niedriger.
Berechnen Sie die Masse dieses speziellen Marzipans mit hohem AM-Restgehalt in Gramm, die eine 60,0 kg schwere Person maximal essen darf, um den Grenzwert an HCN nicht zu überschreiten.

**(5 BE)**

3 Aus Kostengründen wird statt des Marzipans häufig Persipan genutzt. Dieses wird nicht aus Mandeln, sondern aus gemahlenen Pfirsich- oder Aprikosenkernen hergestellt. Beide Süßwaren enthalten Tocopherole (Vitamin E), wobei in Marzipan hauptsächlich α-Tocopherol und in Persipan überwiegend γ-Tocopherol vorkommt (Material 5). Da sich die verschiedenen Tocopherole mittels Gaschromatographie (GC) trennen lassen, ermöglicht dies eine Unterscheidung von Marzipan und Persipan.

3.1 In einem Gaschromatographen wandert δ-Tocopherol am schnellsten durch die unpolare Säule, danach kommen die β- und γ-Verbindungen, die eine ähnliche Geschwindigkeit aufweisen. Zum Schluss erreicht α-Tocopherol den Detektor.
Skizzieren Sie das Chromatogramm einer Mischung, die aus gleichen Teilen der vier Tocopherole besteht, und begründen Sie das unterschiedliche Verhalten.

**(6 BE)**

3.2 Die Untersuchungen werden mit einer Kapillarsäule als stationärer Phase durchgeführt. Kapillarsäulen haben sich in der analytischen Praxis gegenüber den früher üblichen gepackten Säulen durchgesetzt. Geben Sie einen Vorteil der Kapillarsäule an.

**(2 BE)**

3.3 Zur Bestimmung des Vitamin E-Gehaltes einer Marzipanprobe extrahiert man zunächst das Mandelkernöl. Aus 100 g Marzipan werden mittels Extraktion 25 g Öl gewonnen.

3.3.1 Der gesamte Ölextrakt wird chemisch umgewandelt und dann gaschromatographisch auf den Gehalt an Vitamin E untersucht. Dabei wird die Methode des externen Standards angewendet. Bei der Auswertung wurde bei einer Analyse nach einer 5-Punkt-Kalibrierung im Bereich von 200,0 bis 1000 µg/g des Analyten folgende Geradengleichung ermittelt:

$$A = 170{,}3\,\text{cts}\cdot\text{g}/\mu\text{g}\cdot w(\text{X}) + 182{,}0\,\text{cts}$$

Die Probenanalyse ergab eine Peakfläche $A$ von 57652 Counts (cts).
Ermitteln Sie den Massengehalt an Vitamin E $w$(X) in µg/100 g Marzipan.

**(5 BE)**

3.3.2 Die Öl-Proben können mittels Gaschromatographie nicht direkt, sondern nur nach einer chemischen Umwandlung untersucht werden. Mandelkernöl besteht aus Triestern (dreifachen Estern) des Propan-1,2,3-triols (Material 6). Erklären Sie, dass das Öl der gaschromatographischen Analyse nicht direkt unterzogen werden kann.

**(3 BE)**

**Material 1**

## Thermodynamische Daten:
## molare Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_m^0$ und molare Standardentropien $S_m^0$

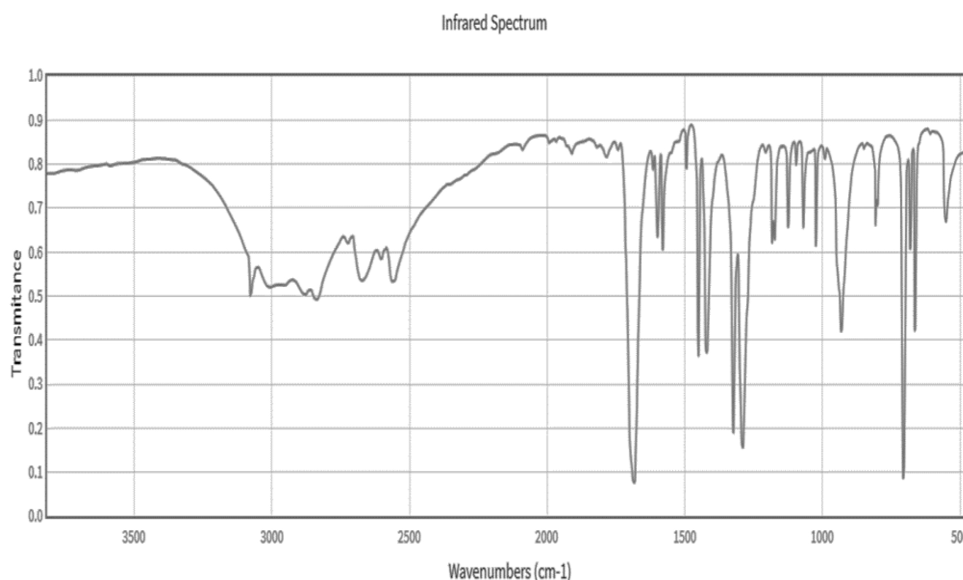
| | $\Delta_f H_m^0$ in $\frac{kJ}{mol}$ | $\Delta S_m^0$ in $\frac{J}{K \cdot mol}$ |
|---|---|---|
| Benzaldehyd $C_6H_5CHO(l)$[1] | –87,10 | 221,2 |
| Benzoesäure $C_6H_5COOH(s)$[2] | –385,2 | 167,6 |
| Sauerstoff $O_2(g)$[3] | 0,000 | 205,0 |

Quellen:
[1] https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100527&Mask=E (abgerufen am 27.11.2022).
[2] https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C65850&Mask=2 (abgerufen am 27.11.2022).
[3] https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7782447&Mask=1EFF (abgerufen am 27.11.2022).

**Material 2**

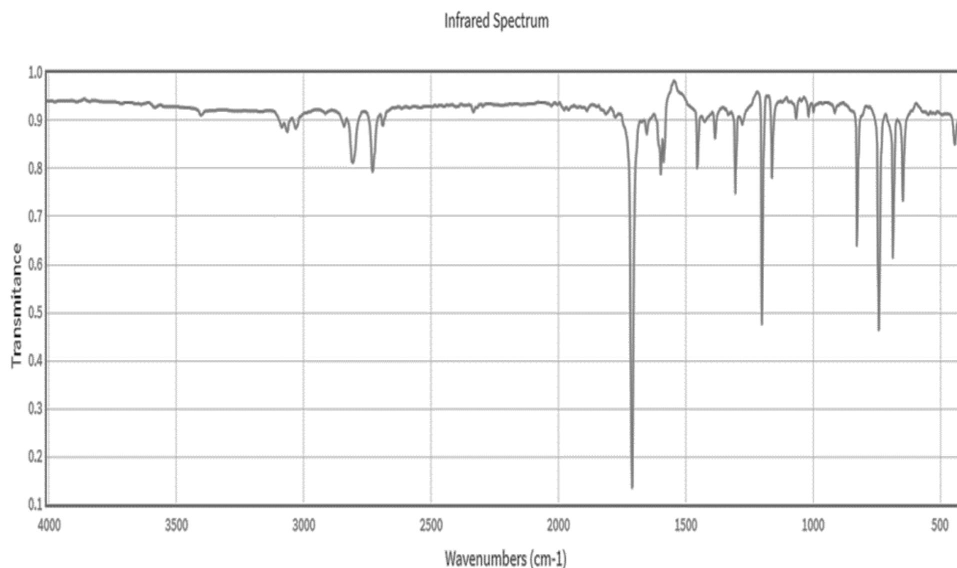
**IR-Spektren von Benzaldehyd und Benzoesäure**

**Spektrum 1**




https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100527&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=2#IR-SPEC (abgerufen am 16.10.2023).

**Spektrum 2**

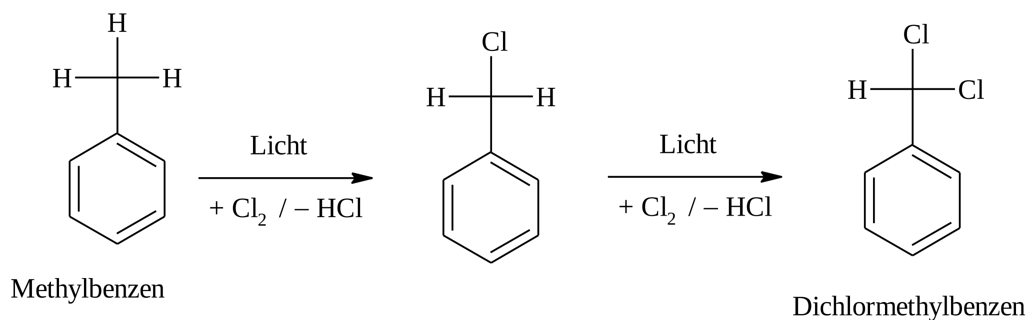



https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100527&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=2#IR-SPEC (abgerufen am 16.10.2023).

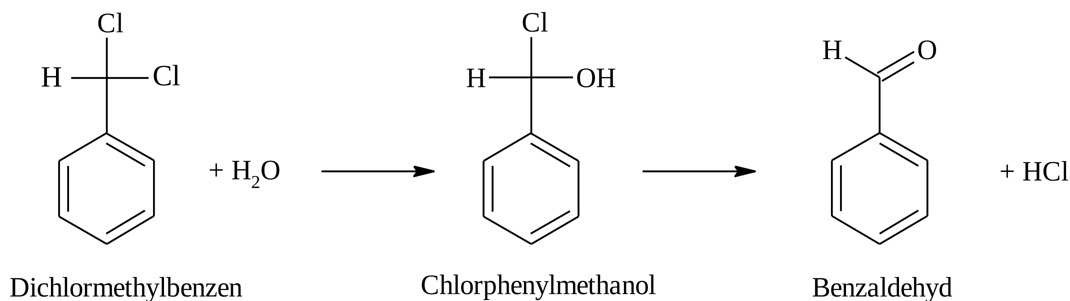
## Material 3

## Synthese von Benzaldehyd

Stufe (1): Radikalische Chlorierung von Methylbenzen

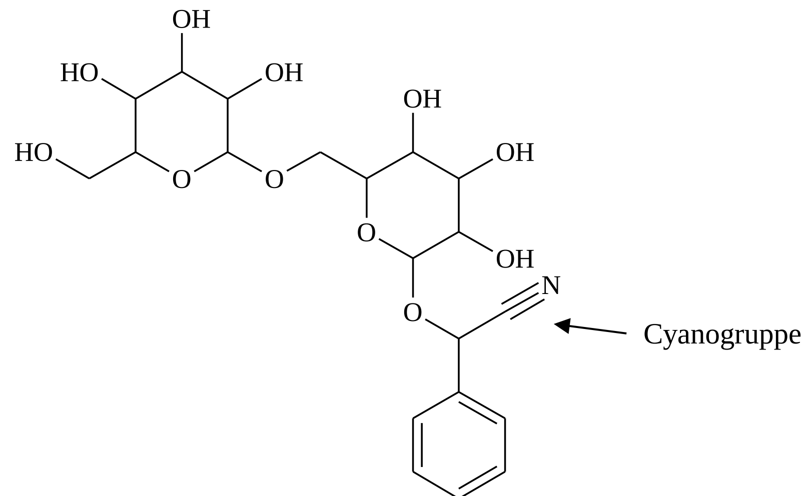



Stufe (2): Hydrolyse von Dichlormethylbenzen



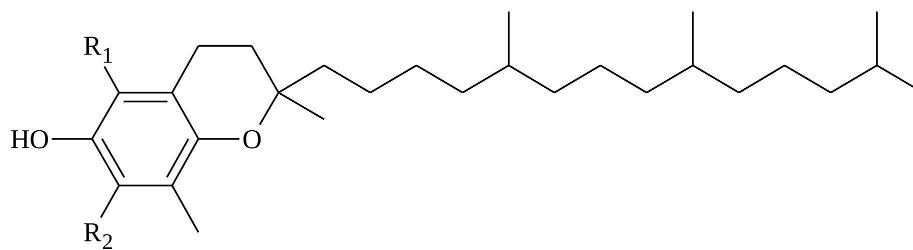
**Material 4**

## Strukturformel von Amygdalin




**Material 5**

## Strukturformeln der Tocopherole




| | | |
|---|---|---|
| α: | $R_1 = CH_3$ | $R_2 = CH_3$ |
| β: | $R_1 = CH_3$ | $R_2 = H$ |
| γ : | $R_1 = H$ | $R_2 = CH_3$ |
| δ : | $R_1 = H$ | $R_2 = H$ |

**Material 6**

## Strukturformel eines im Mandelkernöl vorkommenden Triesters

